

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-160061  
(43)Date of publication of application : 13.06.2000

---

(51)Int.CI.

C09D 5/03  
C09D113/02  
C09D133/12  
C09D167/04  
C09D175/04

---

(21)Application number : 10-333758

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 25.11.1998

(72)Inventor : TAKABAYASHI ISAMU  
ONISHI KAZUHIKO

---

## (54) THERMOSETTING POWDER COATING MATERIAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a powder coating material excellent in smoothness and processability.  
**SOLUTION:** This coating material contains as a thermosetting resin component (A) 90-99 pts.wt. hydroxy-containing base resin except the following hydroxy-containing rubber composite resin particles, (B) 1-10 pts.wt. hydroxy-containing rubber-composite resin particles each of which is composed of a core of a rubbery polymer and a shell of a vinyl polymer, and (C) 10-60 pts.wt. blocked polyisocyanate compound.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Hydroxyl-group content base resins other than the following (component A) following hydroxyl-group content rubber compound resin particle The hydroxyl-group content rubber compound resin particle which uses 90 - 99 weight (section B) rubber-like polymer as a core layer, and uses a vinyl system polymer as a shell layer 1 - 10 weight (section C) block poly isocyanate compound Heat-hardened type powder coatings characterized by containing 10 - 60 weight section as a thermosetting resin component.

[Claim 2] Heat-hardened type powder coatings according to claim 1 which are at least one sort of hydroxyl-group content base resins with which a hydroxyl-group content base resin is chosen from a hydroxyl-group content polyester system resin, a hydroxyl-group content acrylic resin, a hydroxyl-group content fluorine system resin, and hydroxyl-group content silicon resin.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the heat-hardened type powder coatings which offer the paint film excellent in result appearance and processability.

[0002]

[The technology and its technical problem] from the former Conventionally, heat-hardened type powder coatings are widely used as the outdoors or an indoor-type way in industrial use product fields, such as home electronics, an automobile, vehicles, office supplies, a steel furniture, and building materials. As the above-mentioned heat-hardened type powder coatings, the powder coatings which come to blend a block poly isocyanate cross linking agent with hydroxyl-group content acrylic resin or hydroxyl-group content polyester resin are well-known. These powder coatings are inadequate in the paint goods with which processability is demanded more although the paint film which was excellent in processability compared with the heat-hardened type powder coatings which come to blend a multi-acid curing agent with glycidyl group content acrylic resin is formed, and the present condition is that improvement in processability is demanded from the user.

[0003] Moreover, as a method of making the processability of a fine-particles paint film improving, although blending the rubber particle excellent in processability with the conventional block poly isocyanate hardening type powder coatings is also considered It was difficult for processability to come to be inferior in the smooth nature improved, when this rubber particle is blended so much, not to improve processability, if it blends with the grade to which smooth nature does not become bad on the other hand, but to satisfy the performance of both paint film appearance and processability.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention persons came to develop powder coatings excellent in result nature and processability by combining block poly isocyanate hardening type powder coatings and a specific rubber compound resin particle, as a result of repeating research wholeheartedly, in order to cancel the trouble from the former.

[0005] this invention Namely, 1, hydroxyl-group content base resins other than the following (component A) following hydroxyl-group content rubber compound resin particle The hydroxyl-group content rubber compound resin particle which uses 90 - 99 weight (section B) rubber-like polymer as a core layer, and uses a vinyl system polymer as a shell layer 1 - 10 weight (section C) block poly isocyanate compound It is related with the heat-hardened type powder coatings characterized by containing 10 - 60 weight section as a thermosetting resin component.

[0006]

[Embodiments of the Invention] What is used by block poly isocyanate hardening type powder coatings from the former can be used for the hydroxyl-group content base resin used by this invention powder coatings. As this hydroxyl-group content base resin, a hydroxyl-group content polyester system resin, a hydroxyl-group content acrylic resin, a hydroxyl-group content fluorine system resin, and hydroxyl-group content silicon resin are mentioned, for example. These hydroxyl-group content resins have the desirable thing of weight average molecular weight about 500-100000, especially the range of 1000-80000. Moreover, especially the softening temperature of this resin has the desirable thing of the range of 25-80 degrees C about 20-100 degrees C. Especially a hydroxyl-group content has the desirable range of about 25 to 200 KOHmg/g about 20 to 300 KOHmg/g at a resin hydroxyl value.

[0007] As a hydroxyl-group content polyester system resin, for example (anhydrous) A phthalic acid, An isophthalic acid, a terephthalic acid, an isophthalic-acid dimethyl, a dimethyl terephthalate, Aromatic, or an alicycle group dicarboxylic acid and ethylene glycol (poly), such as a hexahydro (anhydrous) phthalic acid and a tetrahydro (anhydrous) phthalic acid, A propylene glycol, a butylene glycol, a butylene glycol, (Poly) Dihydric alcohol, such as

neopentyl glycol, 1, 6-hexandiol, and a dimethyl propionic acid, The resin which the alcohol more than trivalent [ , such as a carboxylic acid more than trivalent / , such as monocarboxylic acids, such as a benzoic acid, and trimellitic acid (anhydrous), / , trimethylolethane, a trimethylol propane, a glycerol, and a PENTA ERIS liter, ] is made to react if needed, and is obtained is mentioned.

[0008] It is desirable to apply the iso phthalic acid inferior to processability to the polyester resin made into the principal component especially as an acid component also in this polyester system resin.

[0009] as a hydroxyl-group content acrylic resin -- for example, a hydroxyl-group content radical polymerization nature unsaturation monomer (for example, hydroxyethyl (meta) acrylate --) glass transition temperatures, such as hydroxypropyl (meta) acrylate, -- a hard acrylic monomer (for example, methyl methacrylate --) 40 degrees C or more Ethyl methacrylate, iso-butyl methacrylate, ter-butyl methacrylate, need, such as ter-butyl acrylate, -- responding -- a glass transition temperature -- 40 degrees C, with the elasticity acrylic monomer (for example, methyl acrylate --) of the following Ethyl acrylate, n-butyl methacrylate, iso-butyl acrylate, 2 ethylhexyl (meta) acrylate, stearyl methacrylate, etc., radical polymerization nature unsaturation monomers other than an acrylic monomer (for example, styrene --) Vinyltoluene, an alpha methyl styrene, acrylic (meta) nitril, (Meta) The hydroxyl-group content acrylic base resin which is made to carry out the radical copolymerization reaction of the functional-group content radical polymerization nature unsaturation monomers other than the above-mentioned hydroxyl groups, such as an acrylamide, (for example, glycidyl (meta) acrylate and methyl glycidyl (meta) acrylate etc.), and is obtained is mentioned.

[0010] In addition to this as a hydroxyl-group content fluorine system resin, a copolymer with monomers in which a radical polymerization is possible, such as vinyl ether, allyl-compound ether, vinyl esters, propenyl ester, and olefinic compounds, etc. is mentioned the hydroxyalkyl vinyl ether like hydroxyethyl vinyl ether, fluoro olefins (for example, 2 3 fluoride [ ethylene tetrafluoride and ethylene ] and ethylene fluoride, 3 fluoride-salt-sized ethylene 2 fluoride-salt-sized ethylene, etc.), and if needed, for example.

[0011] Moreover, in the above-mentioned hydroxyl-group content acrylic resin, the resin which used perfluoroalkyl (meta) acrylate (for example, perfluoro butyl ethyl (meta) acrylate, perfluoroisononyl ethyl (meta) acrylate, perfluoro octyl ethyl (meta) acrylate, etc.) as an indispensable monomer component as other monomer components is mentioned as this fluorine system resin.

[0012] As a hydroxyl-group content silicon system resin, the resin which used vinyltrimetoxysilane, acryloxypropyltrimethoxysilane (meta), the acryloxypropyl (meta) trimethyl silane, etc. as an indispensable monomer component as other monomer components is mentioned in the above-mentioned hydroxyl-group content acrylic resin.

[0013] In the above-mentioned hydroxyl-group content resin, a hydroxyl-group content polyester system resin is desirable from points, such as processability, smooth nature, and cost, especially.

[0014] About 20-100 degrees C of softening temperatures in which the block poly isocyanate compound used by this invention powder coatings blocked the isocyanate machine of the poly isocyanate compound by the block agent are the thing of the range of about 25-80 degrees C preferably. As a poly isocyanate compound, for example as an aliphatic system diisocyanate compound Hexamethylene di-isocyanate, trimethylene diisocyanate, 1, 4-tetramethylene di-isocyanate, pentamethylene diisocyanate, Lysine diisocyanate, 1, 3-butylene diisocyanate, etc. : as an alicyclic system diisocyanate compound An isophorone diisocyanate, 4, and 4'-methylene screw (cyclohexyl isocyanate), A methylcyclohexane -2, 4-(or -2, 6-) diisocyanate, 1, 3-(or 1, 4-) JI (isocyanato methyl) cyclohexane, 1, 4-cyclohexane diisocyanate, 1, 3-cyclopentane diisocyanate, 1, 2-cyclohexane diisocyanate, etc. : as an aromatic diisocyanate compound Xylylene diisocyanate, meta-xylylene diisocyanate, tetramethyl xylylene diisocyanate, Toluylene diisocyanate, 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate, phenylene diisocyanate (m- or p-), etc. : as other poly isocyanates A triphenylmethane color -4, 4', and the poly isocyanate compounds that have 4" of three or more isocyanate machines, such as - tri-isocyanate Ethylene glycol, a propylene glycol, 1, 4-butylene glycol, The addition products the poly isocyanate compound of an amount with which an isocyanate machine serves as an excessive amount to the hydroxyl group of polyols, such as polyalkylene glycol, trimethylol-propane, and hexane trio-RU, is made to come to react Hexamethylene di-isocyanate, isophorone diisocyanate, tolylene diisocyanate, Buret type addition products, such as a xylylene diisocyanate, 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate, 4, and 4'-methylene screw (cyclohexyl isocyanate), an isocyanuric ring type addition product, etc. are mentioned.

[0015] As a block agent used in order to make the above-mentioned poly isocyanate compound block, each well-known block agent can use it from the former of a phenol system, a lactam system, and an oxime system, for example. As an example of these block agents, as a phenol system block agent A phenol, cresol, a xylenol, a nitrophenol, a chlorophenol, Ethylphenol, hydroxy diphenyl, t-butylphenol, a hydroxy methyl benzoate, etc. : as a lactam system block agent An epsilon caprolactam, delta-valerolactam, gamma-butyrolactam, beta-PUROPIO lactam, etc. : as an oxime system block agent The aceto aldoxime, an acetoxime, a methylethyl ketoxime, diacetylmonoxime, a

benzophenone oxime, a cyclohexane oxime, etc. are mentioned.

[0016] The blending ratio of coal of a block poly isocyanate compound is blended so that about 0.3-1.5 isocyanate machines may become about 0.5-1.2 ranges preferably to one hydroxyl group of a base resin. moreover, the base resin 100 weight section -- receiving -- usually -- the about ten to 120 weight section -- it is the range of the about 20 to 100 weight section preferably

[0017] The core-shell type hydroxyl-group content rubber compound resin particle used by this invention powder coatings is a particle which has the core-shell structure which uses rubber-like polymer as a core layer and uses a vinyl system polymer as a shell layer, and the thing of a hydroxyl value of the range of about 0.5 to 20 KOHmg/g is [ a particle ] especially desirable about 0.1 to 30 KOHmg/g. Since performances, such as the processability of a paint film and water resistance, will fall if a hydroxyl value becomes less than about 0.1 KOHmg/g, and water resistance, weatherability, smooth nature, etc. will fall if about 30 KOHmg/g is exceeded on the other hand, it is not desirable. This hydroxyl group is introduced into a shell layer.

[0018] Moreover, core-shell structure can use that in which you may have the three-tiered structure of a core layer, a MIDDO layer, and a shell layer, the core layer or the MIDDO layer was formed in by rubber-like polymer in this case, and the shell layer was formed by the vinyl system polymer. The range of about 0.05 micrometers - 150 micrometers of particle size of a particle is about 0.1 micrometers - 100 micrometers preferably. Since the electrostatic-coating workability of powder coatings will fall if a particle diameter is set to less than about 0.05 micrometers, and the smooth nature of a paint film will become bad on the other hand if about 150 micrometers is exceeded, it is not desirable. Since particles cause weld, a small lump is produced and this thing is stuck for the duct of an electrostatic coater, and it becomes the cause of a paint trouble or becomes the cause of BUTSU of a paint film while having stored powder coatings, if it becomes less than about 20 degrees C (glass transition temperature) of softening temperatures of a shell layer, it is not desirable.

[0019] As rubber-like polymer which forms a core layer, it is the polymer of the unsaturation monomer which forms rubber-like polymer. As an example of an unsaturation monomer, for example Methyl (meta) acrylate, Ethyl (meta) acrylate, propyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, Vinyl esters [, such as alkyl (meta) acrylate:v vinyl acetate ], such as 2-ethylhexyl (meta) acrylate and lauryl (meta) acrylate : A vinyl chloride, Vinyl halide or vinylidene halide, such as a fluoride vinyl, a vinylidene chloride, and a fluoride vinylidene : (meta) Acrylonitrile, Nitrogen-containing unsaturation monomers, such as an acrylamide : Styrene, an alpha methyl styrene, (Meta) Aromatic compounds, such as vinyltoluene: The Gen system monomers, such as unsaturation acid:pig JIEN [, such as a hydroxyl-group content unsaturation monomer:(meta) acrylic acid, ], such as hydroxyethyl (meta) acrylate and a MECHIRORU (meta) acrylamide, and an isoprene, etc. are mentioned. these things -- one sort -- or two or more sorts can be used, using together As an example of representation of a polymer, poly (meta) acrylic-acid spar-varnish, poly pig JIENGOMU, polyisoprene-rubber, polyvinyl chloride, and styrene-pig JIENGOMU, a styrene-pig JIEN-styrene rubber, a styrene-isoprene-styrene rubber, styrene-butylene rubber, styrene-ethylene rubber, ethylene-propylene rubber, etc. are mentioned, for example. Also in these, the poly (meta) acrylic-acid spar varnish, poly pig JIENGOMU, a polyisoprene rubber, and styrene-pig JIENGOMU are especially desirable.

[0020] The vinyl system polymer which forms a shell layer The above-mentioned vinyl system monomer for example, a hydroxyl-group content unsaturation monomer (for example, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate --) 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-hydroxypropyl (meta) acrylate, C2-C8 of acrylic acids, such as hydroxy butyl (meta) acrylate, or a methacrylic acid Hydroxyalkyl ester; [ Polyethylene glycol, ] The monoester of polyether polyols, such as a polypropylene glycol and a polybutylene glycol, and unsaturated carboxylic acids, such as an acrylic acid (meta); A polyethylene glycol, Monochrome ether;alpha of polyether polyols, such as a polypropylene glycol and a polybutylene glycol, and hydroxyl-group content unsaturation monomers, such as 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, and beta-unsaturated carboxylic acid, An addition product with a monochrome epoxy compound like car Jura E10 (shell chemistry company make) or alpha olefin epoxide; Glycidyl (meta) acrylate and an acetic acid, An addition product with a propionic acid, a p-t-butyl benzoic acid, and a monobasic acid like fatty acids; The acid anhydrous machine content unsaturated compound like a maleic anhydride or itaconic acid anhydride, The monoester ghost or diester ghosts of glycols, such as ethylene glycol, 1, 6-hexandiol, and neopentyl glycol; The hydroxyalkyl vinyl ether like hydroxyethyl vinyl ether The hydroxyl-group content monomer containing chlorine like 3-chloro-2-hydroxypropyl (meta) acrylate, The need is accepted considering allyl alcohol etc. as an indispensable component. Alkyl (meta) acrylate (the above-mentioned hard acrylic monomer, the above-mentioned elasticity acrylic monomer, etc.), The vinyl system polymer to which the glass transition temperature adjusted preferably about 20 degrees C or more of unsaturation monomers, such as the aforementioned nitrogen-containing unsaturation monomer, an aromatic compound, and an epoxy-group content unsaturation monomer, to the range of about 30-110 degrees C can be used.

[0021] The above-mentioned manufacture method of a rubber composite particle can be acquired from the former by

the well-known method, for example, the emulsion polymerization method which added the vinyl system unsaturation monomer and the radical polymerization nature initiator under existence of a rubber-like polymer emulsion beforehand, a suspension-polymerization method, etc.

[0022] As this hydroxyl-group content rubber compound resin particle, Staphyloid AC-4030 grade is mentioned, for example as a tradename of Takeda Chemical Industries, Ltd.

[0023] The blending ratio of coal of the above-mentioned hydroxyl-group content rubber compound resin particle is the range of 2 - 5 weight section preferably to 1 - 10 weight section, and the hydroxyl-group content base resin 95 - 98 weight sections to the hydroxyl-group content base resin 90 - 99 weight sections. If the blending ratio of coal of a hydroxyl-group content rubber compound resin particle becomes under 1 weight section, processability will fall, and if 10 weight sections are exceeded, paint film smooth nature, water resistance, etc. will fall.

[0024] This invention powder coatings can blend additives for powder coatings, such as a block agent dissociation catalyst, a bulking agent, a color pigment, a fluid regulator, other polymer particles, a surface-control agent, a hardening accelerator, and a slide nature grant agent, etc. if needed.

[0025] Electrostatic powder coating is carried out by for example, the electrostatic fine-particles spray, the triboelectrification coater, etc., and this invention powder coatings are usually about 30-200 micrometers. It can paint in about 40-100 micrometers preferably. The printing conditions of a paint film are usually for about 30 - 60 minutes at the coated object temperature of about 160-210 degrees C.

[0026] This invention powder coatings can be painted to the base material currently used from the former. The ground paint film which gave a primer and middle-coat paint to metal materials, such as steel, zinc, aluminum, copper, and tin, the things which performed surface treatment to these metals, and these metal materials as this base material if needed, for example is mentioned.

[0027] Moreover, as a field applied, it is applicable to a vehicles relation, a household-electric-appliances relation, a construction relation, a road relation, an office machine, etc., for example.

[0028]

[Example] Hereafter, an example is hung up and this invention is explained more concretely. In addition, the "section" in an example and the example of comparison is based on weight criteria.

[0029] The 1GV-560 (Japan U-PiCA Co., Ltd. make, iso phthalic-acid / trimethylol-propane / neopentyl glycol =0.973/0.104/0.808 mole-ratio, 57 degrees-C, hydroxyl value 52 KOHmg/g) of examples 95 section, the Staphyloid AC-4030(Takeda Chemical Industries, Ltd., tradename, about 0.5 micrometers of hydroxyl value primary about 5 KOHmg/g particle diameters) 5 section, the Vesta gon B1530 (Huels make, about 15% of NCO contents) 10 section, and the JR603 (TAYCA CORP. make, titanium oxide) 15 section are mixed, and it is a Melting kneading was carried out, and it pulverized with the atomizer after cooling, it filtered by 150 meshes, and the polyester resin powder coatings of an example 1 were manufactured.

[0030] The polyester resin powder coatings of an example 2 were manufactured like the example 1 except having transposed [ GV-560 / the 95 sections and the five sections of Staphyloid AC-4030 ] the 90 sections and Staphyloid AC-4030 for GV-560 to the ten sections as a resinous principle in example 2 example 1.

[0031] The example 3 hydroxyl-group content acrylic resin (2-hydroxyethyl methacrylate / styrene / methyl methacrylate / n-butyl methacrylate =30/10/50/10 "weight ratio" average-molecular-weight 8000, softening temperature of 26 degrees C) 95 weight section, The Staphyloid AC-4030(Takeda Chemical Industries, Ltd., tradename, about 0.5 micrometers of hydroxyl value primary about 5 KOHmg/g particle diameters) 5 section, The Vesta gon B1530 (Huels make, about 15% of NCO contents) 10 section and the JR603 (TAYCA CORP. make, titanium oxide) 15 section are mixed, and it is an extruder. Melting kneading was carried out, and it pulverized with the atomizer after cooling, it filtered by 150 meshes, and the acrylic resin powder coatings of an example 3 were manufactured.

[0032] The polyester resin powder coatings of the example 1 of comparison were manufactured like the example 1 except having made the 100 sections and Staphyloid AC-4030 into the zero section for the GV-560 [ same ] as the above as a resinous principle in example of comparison 1 example 1.

[0033] The polyester resin powder coatings of the example 2 of comparison were manufactured like the example 1 except having transposed the 85 sections and Staphyloid AC-4030 for the GV-560 [ same ] as the above to the 15 sections as a resinous principle in example of comparison 2 example 1.

[0034] Electrostatic powder coating of the powder coatings of the above-mentioned example and the example of comparison was carried out to the steel plate (0.7x70x150mm) which performed the chemical conversion to the GARUBA ize steel plate with phosphoric acid zinc, 170 degrees C was heated for 30 minutes, and the paint film was formed.

[0035] The test result of an example and the example of comparison is shown in Table 1.

[0036]

[Table 1]

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
仕上がり外観	○	○	○	○	△
塗膜光沢	8 9	8 8	8 9	9 2	6 5
エリクセン mm	7 mm 以上	7 mm 以上	7 mm 以上	3 mm	7 mm
耐衝撃性	○	○	○	×	○

[0037] Result appearance: The smooth nature on the front face of a paint film was observed with the naked eye. O; -- good and x; \*\*; inferior -- it is remarkably inferior

[0038] Paint-film gloss: JIS K-5400 It measured according to 7.6 (1990). (60 reflection factors)

Erichsen test: JIS K-5400 It measured according to 8.2 (1990). Knockout distance (mm) until it produces a crack and peeling in a paint film was measured.

[0039] Impact resistance test: JIS K-5400 According to the 8.3.2 (1990) E. I. du Pont de Nemours formula shock resistance examination, the shock was added to the painted surface of a paint board on conditions with the falling weight weight of 500g, a tip diameter [ of \*\*\*\* / of 1/2 inch ], and a falling weight height of 50cm. Subsequently, the peeling grade of the paint film when making the portion which added the shock stick a cellophane adhesive tape, and removing a tape in an instant was evaluated. O : peeling remarkable to x: painted surface peeling is not accepted to be to the painted surface and slight peeling is accepted to be to \*\*: painted surface is accepted. [0040]

[Effect of the Invention] Processability becomes good, when especially this invention makes isocyanate hardening type powder coatings contain a hydroxyl-group content rubber compound resin particle, and this hydroxyl-group content rubber compound resin particle exists as a particle in a paint film and absorbs the energy by the shock from outside etc. Moreover, since the chemical bond of this rubber compound resin particle component is carried out to a hydroxyl-group content base resin by the isocyanate cross linking agent, its processability improves more, and its endurance, such as weatherability and water resistance, also improves.

[0041] moreover -- a hydroxyl group -- not containing -- rubber -- composite -- a resin -- a particle -- \*\*\*\* -- loadings -- many -- carrying out -- if -- processability -- good -- becoming -- although -- smooth -- a sex -- bad -- becoming -- on the other hand -- smooth -- a sex -- bad -- not becoming -- a grade -- loadings -- few -- carrying out -- if -- processability -- not being enough -- \*\* -- having said -- a trouble -- it is -- although -- this invention -- using it -- a hydroxyl group -- content -- rubber -- The quantity of loadings could be made to have been able to decrease and the performance of both smooth nature and processability was able to be satisfied.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-160061

(P2000-160061A)

(43)公開日 平成12年6月13日 (2000.6.13)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 9 D 5/03  
113/02  
133/12  
167/04  
175/04

識別記号

F I  
C 0 9 D 5/03  
113/02  
133/12  
167/04  
175/04

テマコード(参考)  
4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 2 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平10-333758

(22)出願日

平成10年11月25日 (1998.11.25)

(71)出願人 000001409

関西ペイント株式会社  
兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72)発明者 高林 勇

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関  
西ペイント株式会社内

(72)発明者 大西 和彦

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関  
西ペイント株式会社内

(74)代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 热硬化型粉体塗料

(57)【要約】

る。

【課題】 平滑性及び加工性に優れた粉体塗料を提供す

【解決手段】 下記成分

(A) 下記水酸基含有ゴム複合樹脂粒子以外の水酸基含有基体樹脂

9 0 ~ 9 9 重量部

(B) ゴム状ポリマーをコア層とし、ビニル系重合体をシェル層とする水酸基含  
有ゴム複合樹脂粒子 1 ~ 1 0 重量部

(C) ブロックポリイソシアネート化合物 1 0 ~ 6 0 重量部

を熱硬化性樹脂成分として含有することを特徴とする熱 硬化型粉体塗料

## 【特許請求の範囲】

(A) 下記水酸基含有ゴム複合樹脂粒子以外の水酸基含有基体樹脂

90~99重量部

(B) ゴム状ポリマーをコア層とし、ビニル系重合体をシェル層とする水酸基含有ゴム複合樹脂粒子

1~10重量部

(C) ブロックポリイソシアネート化合物

10~60重量部

を熱硬化性樹脂成分として含有することを特徴とする熱硬化型粉体塗料。

【請求項2】 水酸基含有基体樹脂が水酸基含有ポリエスチル系樹脂、水酸基含有アクリル系樹脂、水酸基含有フッ素系樹脂及び水酸基含有シリコン樹脂から選ばれる少なくとも1種の水酸基含有基体樹脂である請求項1に記載の熱硬化型粉体塗料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、仕上がり外観及び加工性に優れた塗膜を提供する熱硬化型粉体塗料に関する。

## 【0002】

【従来からの技術及びその課題】従来より、熱硬化型粉体塗料は家電製品、自動車、車両、事務用品、鋼製家具、建材等の工業用製品分野において屋外又は屋内用途として広く使用されている。上記した熱硬化型粉体塗料としては、水酸基含有アクリル樹脂や水酸基含有ポリエスチル樹脂にブロックポリイソシアネート架橋剤を配合してなる粉体塗料が公知である。該粉体塗料はグリシ

(A) 下記水酸基含有ゴム複合樹脂粒子以外の水酸基含有基体樹脂

90~99重量部

(B) ゴム状ポリマーをコア層とし、ビニル系重合体をシェル層とする水酸基含有ゴム複合樹脂粒子

1~10重量部

(C) ブロックポリイソシアネート化合物

10~60重量部

を熱硬化性樹脂成分として含有することを特徴とする熱硬化型粉体塗料に関する。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明粉体塗料で使用する水酸基含有基体樹脂は、従来からブロックポリイソシアネート硬化型粉体塗料で用いられているものが使用できる。該水酸基含有基体樹脂としては、例えば水酸基含有ポリエスチル系樹脂、水酸基含有アクリル系樹脂、水酸基含有フッ素系樹脂及び水酸基含有シリコン樹脂が挙げられる。これらの水酸基含有樹脂は重量平均分子量約500~100000、特に1000~80000の範囲のものが好ましい。また、該樹脂の軟化温度は約20~100℃、特に25~80℃の範囲のものが好ましい。水酸基含有量は、樹脂水酸基価で約20~300KOHmg/g、特に約25~200KOHmg/gの範囲が好ましい。

【0007】水酸基含有ポリエスチル系樹脂としては、例えば(無水)フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、ヘ

## 【請求項1】 下記成分

ル基含有アクリル樹脂に多酸硬化剤を配合してなる熱硬化型粉体塗料と比べて加工性に優れた塗膜を形成するが、より加工性が要求される塗装物品においては不十分であり、ユーザーから加工性の向上が要求されているのが現状である。

【0003】また、粉体塗膜の加工性を改良させる方法として、従来のブロックポリイソシアネート硬化型粉体塗料に加工性に優れたゴム粒子を配合することも考えられるが、該ゴム粒子を多量に配合すると加工性は改良される平滑性が劣るようになり、一方平滑性が悪くならない程度に配合すると加工性が改良されず、塗膜外観及び加工性の両者の性能を満足させることは困難であった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来からの問題点を解消するために銳意研究を重ねた結果、ブロックポリイソシアネート硬化型粉体塗料と特定のゴム複合樹脂粒子を組み合わせることにより、仕上がり性、加工性に優れた粉体塗料を開発するに至った。

【0005】即ち、本発明は、1、下記成分

(A) 下記水酸基含有ゴム複合樹脂粒子以外の水酸基含有基体樹脂

90~99重量部

(B) ゴム状ポリマーをコア層とし、ビニル系重合体をシェル層とする水酸基含有ゴム複合樹脂粒子

1~10重量部

(C) ブロックポリイソシアネート化合物

10~60重量部

キサヒドロ(無水)フタル酸、テトラヒドロ(無水)フタル酸等の芳香族又は脂環族ジカルボン酸と(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、ブチレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、ジメチルプロピオン酸等の2価アルコール、必要に応じて安息香酸等のモノカルボン酸、(無水)トリメリット酸等の3価以上のカルボン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペントエリスリットール等の3価以上のアルコールとを反応させて得られる樹脂が挙げられる。

【0008】該ポリエスチル系樹脂の中でも、特に酸成分として、加工性に劣るisophthalic acidを主成分としたポリエスチル樹脂に適用することが好ましい。

【0009】水酸基含有アクリル系樹脂としては、例えば水酸基含有ラジカル重合性不飽和モノマー(例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等)、ガラス転移温度が40℃以上の硬質アクリルモノマー(例えばメチルメタクリ

レート、エチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート等) 及び必要に応じてガラス転移温度が40°C以上満の軟質アクリルモノマー(例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルアクリレート、2エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリルメタクリレート等)、アクリルモノマー以外のラジカル重合性不飽和モノマー(例えばスチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、(メタ)アクリルニトリル、(メタ)アクリルアミド等)、上記水酸基以外の官能基含有ラジカル重合性不飽和モノマー(例えばグリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート等)をラジカル共重合反応させて得られる水酸基含有アクリル基体樹脂が挙げられる。

【0010】水酸基含有フッ素系樹脂としては、例えばヒドロキシエチルビニルエーテルのごときヒドロキシアルキルビニルエーテル類、フルオロオレフィン(例えば4フッ化エチレン、3フッ化エチレン、2フッ化エチレン、3フッ化塩化エチレン2フッ化塩化エチレンなど)、必要に応じてその他ラジカル重合可能なモノマー(ビニルエーテル類、アリルエーテル類、ビニルエステル類、プロペニルエステル類、オレフィン系化合物類など)との共重合体などが挙げられる。

【0011】また、該フッ素系樹脂として、上記した水酸基含有アクリル系樹脂において、その他のモノマー成分としてパーエフルオロアルキル(メタ)アクリレート(例えばパーエフルオロブチルエチル(メタ)アクリレート、パーエフルオロイソノニルエチル(メタ)アクリレート、パーエフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレートなど)を必須モノマー成分として使用した樹脂が挙げられる。

【0012】水酸基含有シリコン系樹脂として、上記した水酸基含有アクリル系樹脂において、その他のモノマー成分としてビニルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルトリメチルシランなどを必須モノマー成分として使用した樹脂が挙げられる。

【0013】上記した水酸基含有樹脂において、特に、水酸基含有ポリエステル系樹脂が加工性、平滑性、コスト等の点から好ましい。

【0014】本発明粉体塗料で使用するブロックポリイソシアネート化合物は、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基をブロック剤でブロックした軟化点が約20~100°C、好ましくは約25~80°Cの範囲のものである。ポリイソシアネート化合物としては、例えば、脂肪族系ジイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネー

ト、1,3-ブチレンジイソシアネート等: 脂環式系ジイソシアネート化合物としては、イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2,4-(又は-2,6-)ジイソシアネート、1,3-(又は1,4-)ジ(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1,3-シクロベンタンジイソシアネート、1,2-シクロヘキサンジイソシアネート等: 芳香族ジイソシアネート化合物としては、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、(m-又はp-)フェニレンジイソシアネート等: その他のポリイソシアネート類としては、トリフェニルメタン-4,4',4"-トリイソシアネート等の3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ポリアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等のポリオールの水酸基に対してイソシアネート基が過剰量となる量のポリイソシアネート化合物を反応させてなる付加物類、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)などのビューレットタイプ付加物、イソシアヌル環タイプ付加物等が挙げられる。

【0015】上記したポリイソシアネート化合物をブロックさせるために使用するブロック剤としては、例えば、フェノール系、ラクタム系、オキシム系の従来から公知のブロック剤がいずれも使用できる。これらのブロック剤の具体例として、フェノール系ブロック剤としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、ニトロフェノール、クロロフェノール、エチルフェノール、ヒドロキシジフェニル、tert-ブチルフェノール、ヒドロキシ安息香酸メチル等: ラクタム系ブロック剤としては、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム、 $\beta$ -プロピオラクタム等: オキシム系ブロック剤としては、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサンオキシム等が挙げられる。

【0016】ブロックポリイソシアネート化合物の配合割合は、基体樹脂の水酸基1個に対してイソシアネート基が約0.3~1.5個、好ましくは約0.5~1.2個の範囲になるように配合される。また、基体樹脂100重量部に対して、通常、約10~120重量部、好ましくは約20~100重量部の範囲である。

【0017】本発明粉体塗料で使用するコアシェル型の

水酸基含有ゴム複合樹脂粒子は、ゴム状ポリマーをコア層とし、ビニル系重合体をシェル層とするコアシェル構造を有する粒子であり、水酸基価が約0.1～30KOHmg/g、特に約0.5～20KOHmg/gの範囲のものが好ましい。水酸基価が約0.1KOHmg/g未満になると塗膜の加工性、耐水性などの性能が低下し、一方約30KOHmg/gを超えると耐水性、耐候性、平滑性等が低下するので好ましくない。該水酸基はシェル層に導入されたものである。

【0018】また、コアシェル構造はコア層、ミッド層、シェル層の3層構造を有していても良く、この場合には、コア層又はミッド層がゴム状ポリマーで形成され、シェル層がビニル系重合体で形成されたものが使用できる。粒子の粒径は、約0.05μm～150μm、好ましくは約0.1μm～100μmの範囲である。粒子径が約0.05μm未満になると粉体塗料の静電塗装作業性が低下し、一方、約150μmを超えると塗膜の平滑性が悪くなるので好ましくない。シェル層の軟化温度（ガラス転移温度）約20℃未満になると粉体塗料を貯蔵している間に粒子同士が融着を起こして小さな固まりを生じ、このものが静電塗装機の輸送管に詰まったりして塗装トラブルの原因になったり、塗膜のツヅの原因になったりするので好ましくない。

【0019】コア層を形成するゴム状ポリマーとしては、ゴム状のポリマーを形成する不飽和单量体の重合体である。不飽和单量体の具体例としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート；酢酸ビニル等のビニルエステル；塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のビニルハライド又はビニリデンハライド；（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド等の含窒素不飽和单量体；スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族化合物；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、メチロール（メタ）アクリルアミド等の水酸基含有不飽和单量体；（メタ）アクリル酸等の不飽和酸；ブタジエン、イソブレン等のジェン系单量体等が挙げられる。これらのものは1種もしくは2種以上併用して使用することができる。重合体の代表例としては、例えば、ポリ（メタ）アクリル酸エステルゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、ポリ塩化ビニル、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンゴム、スチレン-イソブレン-スチレンゴム、スチレン-ブチレンゴム、スチレン-エチレンゴム、エチレン-プロピレンゴム等が挙げられる。これらの中でも、特にポリ（メタ）アクリル酸エステルゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、スチレン-ブタジエンゴムが好ましい。

【0020】シェル層を形成するビニル系重合体は、上記ビニル系单量体、例えば、水酸基含有不饱和单量体（例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸のC<sub>2</sub>～C<sub>8</sub>ヒドロキシアルキルエステル；ポリエレンジリコール、ポリプロピレンジリコール、ポリブチレンジリコールなどのポリエーテルポリオールと（メタ）アクリル酸などの不饱和カルボン酸とのモノエステル；ポリエチレンジリコール、ポリプロピレンジリコール、ポリブチレンジリコールなどのポリエーテルポリオールと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどの水酸基含有不饱和モノマーとのモノエーテル；α、β-不饱和カルボン酸と、カージュラE10（シェル化学社製）やα-オレフィンエポキシドのようなモノエポキシ化合物との付加物；グリシジル（メタ）アクリレートと酢酸、プロピオン酸、p-チーブチル安息香酸、脂肪酸類のような一塩基酸との付加物；無水マレイイン酸や無水イタコン酸のごとき酸無水基含有不饱和化合物と、エチレンジリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類とのモノエステル化物またはジエステル化物；ヒドロキシエチルビニルエーテルのごときヒドロキシアルキルビニルエーテル類、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートのような塩素を含んだ水酸基含有单量体、アリルアルコールなど）を必須成分として必要に応じてアルキル（メタ）アクリレート（上記した硬質アクリルモノマーや軟質アクリルモノマーなど）、前記含窒素不饱和单量体、芳香族化合物、エポキシ基含有不饱和单量体等の不饱和单量体をガラス転移温度が約20℃以上、好ましくは約30～110℃の範囲に調整したビニル系重合体が使用できる。

【0021】上記したゴム複合粒子の製造方法は、従来から公知の方法、例えば、予めゴム状ポリマーエマルションの存在下でビニル系不饱和单量体及びラジカル重合性開始剤を添加したエマルション重合法や懸濁重合法等によって得ることができる。

【0022】この水酸基含有ゴム複合樹脂粒子としては、例えば、武田薬品工業（株）の商品名として、スタフィロイドAC-4030等が挙げられる。

【0023】上記の水酸基含有ゴム複合樹脂粒子の配合割合は、水酸基含有基体樹脂90～99重量部に対して1～10重量部、また、水酸基含有基体樹脂95～98重量部に対して好ましくは2～5重量部の範囲である。水酸基含有ゴム複合樹脂粒子の配合割合が1重量部未満になると加工性が低下し、10重量部を超えると塗膜平滑性、耐水性等が低下する。

【0024】本発明粉体塗料は、必要に応じてブロック剤解離触媒、充填剤、着色顔料、流動性調整剤、その他

重合体微粒子、表面調整剤、硬化促進剤、スベリ性付与剤などの粉体塗料用添加剤などを配合することができる。

【0025】本発明粉体塗料は、例えば、静電粉体スプレー、摩擦帶電塗装機等により静電粉体塗装し、通常、約30～200μm、好ましくは約40～100μmの範囲で塗装することができる。塗装膜の焼付条件は、通常、被塗物温度約160～210°Cで約30～60分間である。

【0026】本発明粉体塗料は、従来から使用されている基材に塗装することができる。該基材としては、例えば鉄鋼、亜鉛、アルミニウム、銅、スズ等の金属素材、これらの金属に表面処理を施したもの、これらの金属素材に必要に応じてプライマーや中塗り塗装を施した下地塗装膜等が挙げられる。

【0027】また、適用される分野としては、例えば車両関係、家電関係、建築関係、道路関係、事務用機器等に適用することができる。

【0028】

【実施例】以下、実施例を掲げて本発明をより具体的に説明する。なお、実施例及び比較例中の「部」は重量基準による。

#### 【0029】実施例1

GV-560（日本ユピカ（株）社製、isoフタル酸／トリメチロールプロパン／ネオペンチルグリコール=0.973/0.104/0.808モル比、軟化温度57°C、水酸基価約5KOHmg/g）95部、スタフィロイドAC-4030（武田薬品工業（株）、商品名、水酸基価約5KOHmg/g 1次粒子径約0.5μm）5部、ベスタゴンB1530（ヒュルス社製、NCO含量約15%）10部、JR603（ティカ株式会社製、酸化チタン）15部を混合し、エクストルーダによって溶融混練し、冷却後、アトマイザーによって微粉碎し、150メッシュで済過して実施例1のポリエステル樹脂粉体塗料を製造した。

#### 【0030】実施例2

実施例1において樹脂成分として、GV-560を95部及びスタフィロイドAC-4030の5部をGV-560を90部及びスタフィロイドAC-4030を10部に置き換えた以外は実施例1と同様にして実施例2のポリエステル樹脂粉体塗料を製造した。

#### 【0031】実施例3

水酸基含有アクリル樹脂（2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ステレン／メチルメタクリレート／n-ブチルメタクリレート=30/10/50/10 “重量比” 平均分子量8000、軟化点26°C）95重量部、スタフィロイドAC-4030（武田薬品工業（株）、商品名、水酸基価約5KOHmg/g 1次粒子径約0.5μm）5部、ベスタゴンB1530（ヒュルス社製、NCO含量約15%）10部、JR603（ティカ株式会社製、酸化チタン）15部を混合し、エクストルーダによって溶融混練し、冷却後、アトマイザーによって微粉碎し、150メッシュで済過して実施例3のアクリル樹脂粉体塗料を製造した。

#### 【0032】比較例1

実施例1において樹脂成分として、上記と同様のGV-560を100部及びスタフィロイドAC-4030を0部とした以外は実施例1と同様にして比較例1のポリエステル樹脂粉体塗料を製造した。

#### 【0033】比較例2

実施例1において樹脂成分として、上記と同様のGV-560を85部及びスタフィロイドAC-4030を15部に置き換えた以外は実施例1と同様にして比較例2のポリエステル樹脂粉体塗料を製造した。

【0034】上記した実施例及び比較例の粉体塗料をガルバナライズ鋼板にりん酸亜鉛で化成処理を施した鋼板（0.7×70×150mm）に静電粉体塗装し、170°C30分間加熱して塗膜を形成した。

【0035】実施例及び比較例の試験結果を表1に示す。

#### 【0036】

【表1】

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
仕上がり外観	○	○	○	○	△
塗膜光沢	89	88	89	92	65
エリクセン mm 以上	7 mm 以上	7 mm 以上	7 mm 以上	3 mm	7 mm
耐衝撃性	○	○	○	×	○

【0037】仕上がり外観：塗膜表面の平滑性を肉眼で観察した。○；良好、△；劣る、×；著しく劣る。

【0038】塗膜光沢：JIS K-5400 7.6

（1990）に準じて測定した。（反射率60度）  
エリクセン試験：JIS K-5400 8.2 (1990)に準じて測定した。塗膜にワレ、剥がれを生じる

までの押し出し距離（mm）を測定した。

【0039】耐衝撃試験：J I S K-5400 8.3.2(1990) デュポン式耐衝撃性試験に準じて、落錘重量500g、撃心の尖端直径1/2インチ、落錘高さ50cmの条件にて塗装板の塗面に衝撃を加えた。ついで衝撃を加えた部分にセロハン粘着テープを貼着させ瞬時にテープを剥がしたときの塗膜の剥がれ程度を評価した。○：塗面に剥がれが認められない、△：塗面にわずかの剥がれが認められる、×：塗面にかなりの剥がれが認められる

#### 【0040】

【発明の効果】本発明は、特にイソシアネート硬化型粉体塗料に水酸基含有ゴム複合樹脂粒子を含有させることにより、該水酸基含有ゴム複合樹脂粒子が塗膜中に粒子

として存在し、外からの衝撃などによるエネルギーを吸収することにより加工性が良くなる。また、該ゴム複合樹脂粒子成分はイソシアネート架橋剤により水酸基含有基体樹脂と化学結合するのでより加工性が向上し、また耐候性、耐水性等の耐久性も向上する。

【0041】また、水酸基を含有しないゴム複合樹脂粒子では配合量を多くすると加工性は良くなるが平滑性が悪くなり、一方平滑性が悪くならない程度に配合量を少なくすると加工性が十分でないといった問題点があるが、本発明で使用する水酸基含有ゴム複合樹脂粒子は上記したようにイソシアネート架橋剤により水酸基含有基体樹脂と化学結合するのでより加工性が向上するために配合量を減量させることができ、平滑性及び加工性の両者の性能を満足させることができた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 CA021 CA022 CC021 CC022  
 CC071 CC072 CC081 CC082  
 CD091 CD092 CE051 CE052  
 CG141 CG142 CG161 CG162  
 CG171 CG172 CH031 CH032  
 CH041 CH042 CH121 CH122  
 CH171 CH172 CJ131 CJ132  
 DB221 DB222 DD051 DD052  
 DD121 DD122 DG301 DG302  
 DL001 DL002 KA21 NA01  
 PA02 PB05 PB06 PB07 PC02